

**JP1995237943A**

**1995-9-12**

**Bibliographic Fields**

**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平7-237943

(43)【公開日】

平成7年(1995)9月12日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 7- 237943

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995 (1995) September 12\*

**Public Availability**

(43)【公開日】

平成7年(1995)9月12日

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995 (1995) September 12\*

**Technical**

(54)【発明の名称】

合わせガラス用中間膜

(51)【国際特許分類第6版】

C03C 27/12 D

【請求項の数】

1

【出願形態】

OL

【全頁数】

6

(54) [Title of Invention]

**INTERLAYER FOR LAMINATED GLASS**

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C03C27/12D

[Number of Claims]

1

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

6

**Filing**

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平6-28330

(22)【出願日】

平成6年(1994)2月25日

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 6- 28330

(22) [Application Date]

1994 (1994) February 25\*

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

(71) [Applicant]

[Identification Number]

JP1995237943A

1995-9-12

000002174

【氏名又は名称】

積水化学工業株式会社

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

**Inventors**

(72)【発明者】

【氏名】

新田 裕枝

【住所又は居所】

京都市南区久世中久世町1-116

(72)【発明者】

【氏名】

遠山 清文

【住所又は居所】

大阪府高槻市八丁西町3-19

(72)【発明者】

【氏名】

松原 初

【住所又は居所】

大阪府吹田市岸部北5-3-12

**Abstract**

(57)【要約】

【目的】

透明性、耐湿性、衝撃エネルギー吸収性等の合わせガラスに必要な基本特性を損なうことなく、吸湿時にもガラスとの接着性の低下がない合わせガラス用中間膜を提供する。

【構成】

アセタール化度が 60~75 モル%のポリビニルブチラール樹脂 100 重量部、可塑剤 10~80 重量部および、一般式(1)または一般式(2)で示される有機シラン化合物 0.01~5 重量部からなることを特徴とする合わせガラス用中間膜

000002174

[Name]

SEKISUI CHEMICAL CO. LTD. (DB 69-053-6024)

[Address]

Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Nishi Tenma 2-4-4

(72) [Inventor]

[Name]

Nitta Yutaka \*

[Address]

Kyoto City Minami-ku Kuze Nakakuze-cho 1- 116

(72) [Inventor]

[Name]

Toyama Kiyofumi

[Address]

Osaka Prefecture Takatsuki City \*\*Nishimachi 3- 19

(72) [Inventor]

[Name]

Shohi \*

[Address]

Osaka Prefecture Suita-city Kishibekita 5- 3- 12

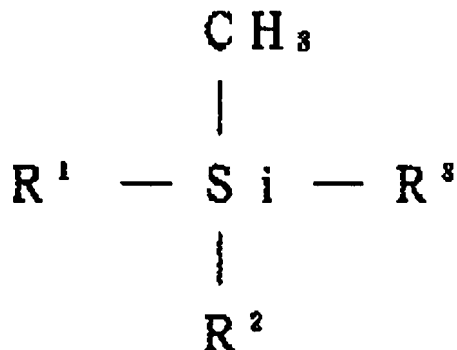
(57) [Abstract ]

[Objective ]

Without impairing basic characteristic which is necessary for transparency , moisture resistance , impact energy absorption or other laminated glass , the interlayer for laminated glass which does not have decrease of adhesiveness of glass is offered even at time of absorbed moisture .

[Constitution ]

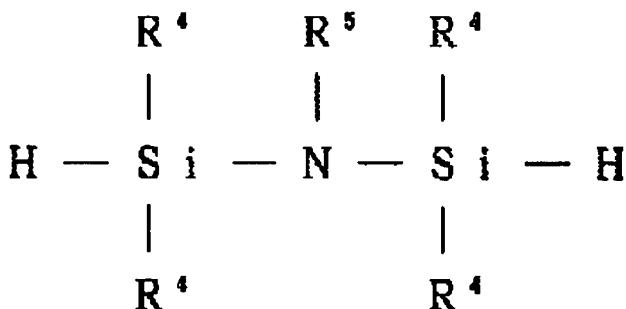
interlayer for laminated glass which designates that degree of acetal formation consists of polyvinyl butyral resin 100parts by weight , plasticizer 10~80parts by weight of 60- 75 mole % and organosilane compound 0.01~5parts by weight which is shown with General Formula (1) or General Formula (2) as feature



( 1 )

〔一般式(1)中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  はアルキル基、置換アルキル基を表し、同一であっても異なってもよく、 $\text{R}^3$  はアルコキシ基を表す。〕

{ $\text{R}^{<sup>1</sup>}$ ,  $\text{R}^{<sup>2</sup>}$  in General Formula (1) to display alkyl group, substituted alkyl group, being same and differing, it is possible to be,  $\text{R}^{<sup>3</sup>}$  displays alkoxy group. }



( 2 )

〔一般式(2)中  $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  はアルキル基を表し、 $\text{R}^2$  は水素原子またはアルキル基を表し  $\text{R}^4$  と  $\text{R}^5$  は同一であってもよい。〕

{ $\text{R}^{<sup>4</sup>}$ ,  $\text{R}^{<sup>5</sup>}$  in General Formula (2) displays alkyl group,  $\text{R}^{<sup>2</sup>}$  displays hydrogen atom or alkyl group on basis and  $\text{R}^{<sup>4</sup>}$  and  $\text{R}^{<sup>5</sup>}$  may be same. }

# Claims

## 【特許請求の範囲】

### 【請求項 1】

アセタール化度が 60~75 モル%のポリビニルブチラール樹脂 100 重量部、可塑剤 10~80 重量部および、一般式(1)または一般式(2)で示される有機シラン化合物 0.01~5 重量部からなることを特徴とする合わせガラス用中間膜

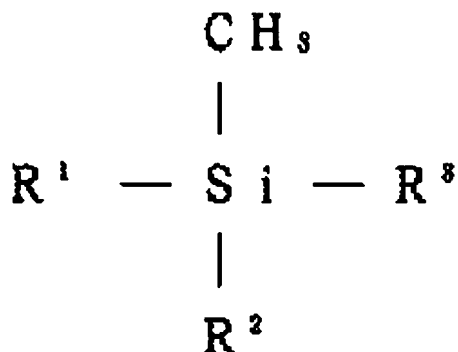
## [Claim (s)]

### [Claim 1]

interlayer for laminated glass which designates that degree of acetal formation consists of polyvinyl butyral resin 100parts by weight, plasticizer 10~80parts by weight of 60- 75 mole % and organosilane compound 0.01~5parts by weight which is shown with General Formula (1) or General Formula (2) as feature

【化 1】

[Chemical Formula 1]



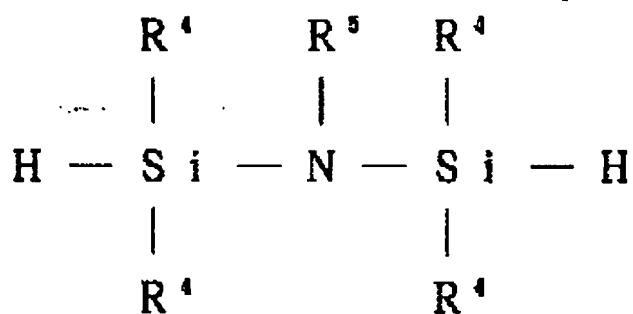
( 1 )

【一般式(1)中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> は、水素原子、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub> の低級アルキル基、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub> の置換低級アルキル基を表し、同一であっても異なってもよく、R<sup>3</sup> は C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub> のアルコキシ基を表す。】

{R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> in General Formula (1) to display substituted lower alkyl group of lower alkyl group, C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub> of the hydrogen atom, C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>, being same and differing, it is possible to be, R<sup>3</sup> displays alkoxy group of C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>. }

【化 2】

[Chemical Formula 2]



( 2 )

【一般式(2)中 R<sup>4</sup> は、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub> 低級アルキル基を表し、R<sup>5</sup> は、水素原子またはメチル基を表す。】

{R<sup>4</sup> in General Formula (2) displays C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub> lower alkyl group, R<sup>5</sup> hydrogen atom displays methyl group. }

**Specification**

【発明の詳細な説明】

[Description of the Invention]

【0001】

【0001】

【産業上の利用分野】

[Field of Industrial Application]

本発明は、合わせガラス用中間膜に関するもの

this invention is something regarding interlayer for laminated

である。

【0002】

【従来の技術】

従来より、ガラス板に合わせガラス用中間膜が挟着されてなる合わせガラスは、衝撃を受けて破損する際、ガラスの破片が飛び散らず安全であるため、車輛、航空機、建築物などの窓ガラス等に、広く使用されている。

上記合わせガラス用中間膜のうち、可塑剤により可塑化されたポリビニルブチラル樹脂からなる合わせガラス用中間膜は、ガラスとの優れた接着性、強靱な引っ張り強度、高い透明性を兼ね備えており、得られる合わせガラスは、特に車輛の窓ガラスとして好適である。

【0003】

しかし、上記合わせガラスは、吸湿することにより接着力が低下し、周辺からガラスと合わせガラス用中間膜の界面剥離が起こるという問題がある。

【0004】

吸湿しても接着性が低下しない合わせガラスとして、エチレン/酢酸ビニル共重合体(以下「EVA」という)の鹸化物を用いた合わせガラス用中間膜が特公昭 47-16826 号公報に開示されており、また、合わせガラス用中間膜とガラスの間に珪素化合物の被膜が形成された合わせガラスが、特開昭 49-99614 号公報に開示されている。

【0005】

しかし、上記 EVA の鹸化物を用いた合わせガラス用中間膜では、貫通強度が不充分であり、上記珪素化合物の被膜が形成された合わせガラスでは被膜形成の工程を組み込む必要があるため、簡便な方法ではなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の欠点に鑑みてなされたもので、透明性、耐湿性、衝撃エネルギー吸収性等の合わせガラスに必要な基本特性を損なうことなく、吸湿時にもガラスとの接着性の低下がない合わせガラス用中間膜を提供することを目的とする。

glass .

【0002】

[Prior Art ]

From until recently, interlayer for laminated glass sandwiching being done in glass sheet ,because as for laminated glass which becomes, receiving impact , when the breakage doing, fragment of glass does not scatter and it is safe,it is widely used for vehicle , airplane , building or other window glass etc.

laminated glass where interlayer for laminated glass which consists of polyvinyl butyral resin which is plasticized among above-mentioned interlayer for laminated glass , by plasticizer adhesiveness , tough tensile strength , where glass is superior has held high transparency , is acquired is ideal as window glass of especially vehicle .

【0003】

But, as for above-mentioned laminated glass , adhesion strength decreases by the absorbed moisture doing, there is a problem that interfacial peeling of glass and the interlayer for laminated glass happens from periphery .

【0004】

absorbed moisture doing, interlayer for laminated glass which uses saponate of ethylene /vinyl acetate copolymer (Below "EVA " with you call ) as the laminated glass where adhesiveness does not decrease, is disclosed in Japan Examined Patent Publication Sho 47-16826 disclosure , in addition, interlayer for laminated glass and laminated glass where coating of silicon compound was formed between glass , are disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Showa 49-99614 disclosure .

【0005】

But, with interlayer for laminated glass which uses saponate of above-mentioned EVA , penetration intensity being unsatisfactory , because with laminated glass where coating of above-mentioned silicon compound was formed it is necessary to install step of coating formation , it was not a simple method .

【0006】

[Problems to be Solved by the Invention ]

As for this invention, considering to above-mentioned deficiency , being something which it is possible, without impairing basic characteristic which is necessary for transparency , moisture resistance , impact energy absorption or other laminated glass , it designates that interlayer for laminated glass which does not have decrease of adhesiveness of glass is offered as objective even at time of absorbed

【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明で用いられるポリビニルブチラル樹脂は、アセタール化度が大きくなっても、小さくなっても得られる合わせガラスの耐貫通性が低下するので、60~75 モル%である。

【0008】

上記ポリビニルブチラル樹脂の製造方法は、公知の方法が採用され得るが、例えば、ポリビニルアルコールを熱水に溶解し、得られた水溶液を 10~20 deg C に保持しておいて、ブチルアルデヒドと触媒を加えてアセタール化反応を進行させ、次いで 70 deg C に昇温して保持した後、中和、水洗及び乾燥を経てポリビニルブチラル樹脂粉末を得る方法が挙げられる。

【0009】

上記ポリビニルアルコールの平均重合度は、小さくなると、得られる合わせガラスの耐貫通性能が低下し、大きくなると破壊強度が大きくなりすぎるため、800~3000 のものが好ましい。

【0010】

上記ポリビニルアルコールは、ポリ酢酸ビニルを鹸化して得られるがその鹸化度は、低くなると得られるポリビニルブチラル樹脂の透明度、耐熱性、耐光性が低下するため 95 モル%以上であることが好ましい。

【0011】

本発明で用いられる可塑剤は、合わせガラス用中間膜に一般に使用されている公知の可塑剤が使用可能であり、例えば、一塩基酸エステル、多塩基酸エステル、有機リン酸、有機亜リン酸等が挙げられる。

【0012】

上記一塩基酸エステルは、例えば、酪酸、イソ酪酸、カプロン酸、2-エチル酪酸、ヘプタン酸、オクチル酸、2-エチルヘキシル酸、ペラルゴン酸(ノニル酸)、デシル酸等の有機酸とトリエチレングリコールとの反応によって得られるエステルが好ましく、より好ましくは、トリエチレングリコール-ジ-2-エチルブチレート、トリエチレングリコール-ジ-2-エチルヘキソエート、トリエチレングリコール-ジ-カプロネート、トリエチレングリコール-ジ-オクチレート、トリエチレングリコール-ジ-ペラ

moisture .

【0007】

## [Means to Solve the Problems]

As for polyvinyl butyral resin which is used with this invention, degree of acetal formation becoming large even when, becoming small, because penetration resistance of laminated glass which is acquired decreases, they are 60 - 75 mole % .

【0008】

As for manufacturing method of above-mentioned polyvinyl butyral resin, known method can be adopted, but for example polyvinyl alcohol is melted in hot water, keeping aqueous solution which is acquired in 10 - 20 deg C, advancing acetalization reaction including butyl aldehyde and catalyst, temperature rise making next 70 deg C, after keeping, passing by neutralization and water washing and drying, you can list method which obtains polyvinyl butyral resin powder .

【0009】

When as for average degree of polymerization of above-mentioned polyvinyl alcohol, when it becomes small, penetration resistance of laminated glass which is acquired decreases, becomes large because breaking strength becomes too large, thing 800 - 3000 is undesirable.

【0010】

Above-mentioned polyvinyl alcohol is acquired, saponification doing polyvinyl acetate, but as for degree of saponification, when it becomes low, because clarity, heat resistance, light resistance of polyvinyl butyral resin which is acquired decreases it is desirable to be 95 mole % or more .

【0011】

As for plasticizer which is used with this invention, plasticizer of public knowledge which is used for interlayer for laminated glass generally being usable, you can list for example monobasic acid ester, polybasic acid ester, organic phosphoric acid, organic phosphorous acid etc.

【0012】

As for above-mentioned monobasic acid ester, for example butanoic acid, isobutyric acid, caproic acid, 2-ethylbutyric acid, heptanoic acid, octanoic acid, 2-ethylhexanoic acid, pelargonic acid (nonanoic acid), ester which is acquired with reaction with decanoic acid or other organic acid and triethylene glycol is desirable, it is a more preferably, triethylene glycol -di-2-ethylbutanoate \*jp7, triethylene glycol -di-2-ethylhexanoate A. jp7, triethylene glycol -dicapronate, triethylene glycol -di- octanoate etc.

-オクトエート等である。

更に、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコールと上記有機酸とのエステルも用いられる。

【0013】

上記多塩基酸エステルは、例えば、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸等の有機酸と、炭素数 4~8 の直鎖状または分枝状アルコールとの反応によって得られるエステルが好ましく、より好ましくは、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルカルビトールアジペート等である。

【0014】

上記有機リン酸としては、例えば、トリブトキシエチルホスフェート、イソデシルフェニルホスフェート、トリイソプロピルホスフェート等が好ましい。

【0015】

上記可塑剤の添加量は、少なくなると得られる合わせガラス用中間膜の透明性、得られる合わせガラスの耐貫通性能が低下し、多くなると可塑剤が、ガラスとの界面にブリッドし、接着性が低下するため、上記ポリビニルブチラル樹脂 100 重量部に対して、10~80 重量部に限定される。

【0016】

本発明で用いられる有機シラン化合物は、一般式(1)または一般式(2)で示されるものである。

【0017】

【化 3】

Furthermore, also ester of tetraethylene glycol, tripropylene glycol and above-mentioned organic acid is used.

【0013】

As for above-mentioned polybasic acid ester, ester which is acquired with reaction with for example adipic acid, sebacic acid, azelaic acid or other organic acid and straight chain or branched alcohol of carbon number 4~8 is desirable, it is more preferably, dibutyl sebacate, dioctyl azelate, dibutyl carbitol adipate etc.

【0014】

As above-mentioned organic phosphoric acid, for example tributoxyl ethyl phosphate, isodecyl phenyl phosphate, triisopropyl phosphate etc is desirable.

【0015】

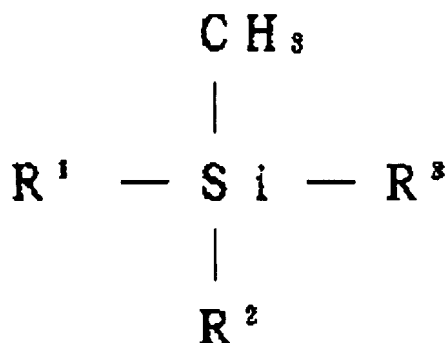
When as for addition quantity of above-mentioned plasticizer, when it decreases, transparency, of interlayer for laminated glass which is acquired penetration resistance of laminated glass which is acquired decreases, becomes many plasticizer, bleed makes the interface of glass, because adhesiveness decreases, is limited in 10 - 80 parts by weight vis-a-vis above-mentioned polyvinyl butyral resin 100 parts by weight.

【0016】

organosilane compound which is used with this invention is something which is shown with General Formula (1) or General Formula (2) general Formula (2).

【0017】

[Chemical Formula 3]



( 1 )

【一般式(1)中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  は、水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  の低級アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  の置換低級アルキル基を表し、同一であっても異なってもよく、 $\text{R}^3$  は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  のアルコキシ基を表す。】

{ $\text{R}^{\sup{1}}$ ,  $\text{R}^{\sup{2}}$  in General Formula (1) to display substituted lower alkyl group of lower alkyl group,  $\text{C}_{\sub{1}} \sim \text{C}_{\sub{10}}$  of the hydrogen atom,  $\text{C}_{\sub{1}} \sim \text{C}_{\sub{10}}$ , being same and differing, it is possible to be,  $\text{R}^{\sup{3}}$  displays alkoxy group of  $\text{C}_{\sub{1}} \sim \text{C}_{\sub{6}}$ . }

【0018】

上記置換アルキル基としては、例えば、水素原子がグリシドキシ基、アミノ基などで置換されたものが挙げられる。

【0018】

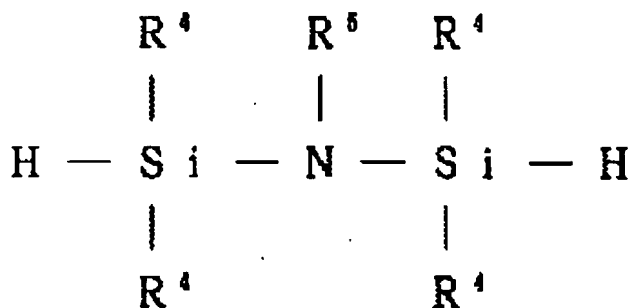
As above-mentioned substituted alkyl group, you can list those where for example hydrogen atom is substituted with glycidoxyl, amino group etc.

【0019】

【0019】

【化 4】

[Chemical Formula 4]



( 2 )

【一般式(2)中  $\text{R}^4$  は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  低級アルキル基を表し、 $\text{R}^5$  は、水素原子またはメチル基を表す。】

{ $\text{R}^{\sup{4}}$  in General Formula (2) displays  $\text{C}_{\sub{1}} \sim \text{C}_{\sub{10}}$  lower alkyl group,  $\text{R}^{\sup{5}}$  hydrogen atom displays methyl group. }

【0020】

【0020】

一般式(1)で表される有機シラン化合物として

You can list for example 4- amino butyl dimethyl methoxy

は、例えば、4-アミノブチルジメチルメトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、(γ-グリシドキシプロピル)ジメチルエトキシシラン等が挙げられる。

【0021】

一般式(2)で表される有機シラン化合物としては、例えば、ヘキサメチルシラザン、1,1,3,3-テトラメチルシラザン、ヘプタメチルジシラザン等が挙げられる。

【0022】

上記有機シラン化合物の添加量は、少なくなると吸湿時の接着性が低下し、多くなると得られる合わせガラス用中間膜にゲル状部分が発生するため、ポリビニルブチラル樹脂 100 重量部に対して、0.01~5 重量部であり、好ましくは、0.08~3 重量部である。

【0023】

本発明の合わせガラス用中間膜の構成成分は、上述の通りであるが、必要に応じて、上記ポリビニルブチラル樹脂の劣化を防止するための安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等が、ポリビニルブチラル樹脂の製造過程またはポリビニルブチラル樹脂、可塑剤および有機シラン化合物の混合時において、適宜加えられてもよい。

【0024】

上記安定剤としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸等の界面活性剤が挙げられる。

酸化防止剤としては、例えば、t-ブチル-ヒドロキシトルエン(BHT)、テトラキス-[メチレン-3-(3'-5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(チバガイギー社製、商品名;イノガノックス 1010)等が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール(チバガイギー社製、商品名;チヌビン P)、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール(チバガイギー社製、商品名;チヌビン 320)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール(チバガイギー社製、商品名;チヌビン 326)、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール(チバガイギー社製、商品名;チヌビン 328)等のベンゾトリアゾール系及びアデカアークス社製、商品名;LA-57等のヒンダードアミン系のものが挙げられる。

silane, 3-aminopropyl dimethyl ethoxy silane, (γ-glycidioxypropyl-containing T-structured polydimethylsiloxane) dimethyl ethoxy silane etc as organosilane compound which is displayed with General Formula (1).

【0021】

You can list for example hexamethyl silazane, 1, 1, 3, 3-tetramethyl silazane, hepta methyl disilazane etc as organosilane compound which is displayed with the General Formula (2).

【0022】

When as for addition quantity of above-mentioned organosilane compound, when it decreases, adhesiveness at time of absorbed moisture decreases, becomes many because the gel portion occurs in interlayer for laminated glass which is acquired, with 0.01 - 5 parts by weight, it is preferably, 0.08~3 parts by weight vis-a-vis polyvinyl butyral resin 100 parts by weight.

【0023】

ingredient of interlayer for laminated glass of this invention seems above-mentioned way, but stabilizer, antioxidant, ultraviolet absorber etc in order to prevent deterioration of according to need, above-mentioned polyvinyl butyral resin, as needed may be added in when mixing production process or polyvinyl butyral resin, plasticizer and organosilane compound of polyvinyl butyral resin.

【0024】

As above-mentioned stabilizer, for example sodium lauryl sulfate \*, you can list alkyl benzenesulfonic acid Hong acid or other surfactant.

As antioxidant, for example t-butyl -hydroxy toluene (BHT), you can list tetrakis - [methylene -3- (3' & apos; -5& apos; ; -di-t-butyl -4& apos; ; -hydroxyphenyl ) propionate ] methane (Ciba-Geigy make and tradename ; [inoganokkusu ] 1010) etc.

As ultraviolet absorber, for example 2- (2 & apos; ; -hydroxy -5& apos; ; -methylphenyl ) benzotriazole (Ciba-Geigy make and tradename ; Tinuvin P ), 2 - (2 & apos; ; -hydroxy -3& apos; ; , 5& apos; ; -di-t-butyl phenyl ) benzotriazole (Ciba-Geigy make and tradename ; Tinuvin 320 ), 2 - (2 & apos; ; -hydroxy -3& apos; ; -t-butyl -5& apos; ; -methylphenyl ) - 5-chloro benzotriazole (Ciba-Geigy make and tradename ; Tinuvin 326 ), 2 - you can list things such as (2 & apos; ; -hydroxy -3& apos; ; , 5-di-t-amyl phenyl ) benzotriazole (Ciba-Geigy make and tradename ; Tinuvin 328 ) or other benzotriazole type and Adeka Argus K.K. (DB 70-137-6469 ) supplied, tradename ; LA-57 or other hindered amine type

[0025]

本発明の合わせガラス用中間膜は、例えば、ポリビニルブチラル樹脂、可塑剤および有機シラン化合物をヘンシェルミキサー、バンバリーミキサーなどの公知の混合機を用いて混合し、次いで、バンバリーミキサー、ミキシングロール等の混練機を用いて混練し、次いで、シート金型を取り付けた押出機、プレス成形機、カレンダーロール等でシート状に成形して得られる。

[0026]

本発明の合わせガラス用中間膜の厚さは、薄くなると得られる合わせガラスの耐貫通性能が低下し、厚くなると透明性が低下するため、 $20\mu\text{m}$ ~ $2\text{mm}$  が好ましい。

[0027]

上記合わせガラス用中間膜を用いて、合わせガラスを製造するには、例えば、得られた合わせガラス用中間膜をフロートガラスにて挟着し、この挟着体を真空バッグに入れて真空度 20torr で 20 分間保持し、真空にしたままオーブン内で  $90\text{ deg C}$  で 30 分間保持し、真空バッグから取り出した挟着体を、オートクレーブ内で圧力  $12\text{kg/cm}^2$ 、温度  $135\text{ deg C}$  にて熱圧プレスする方法、上記挟着体を熱プレスする方法、加熱ロールを通過させる方法が挙げられる。

[0028]

【実施例】

次に、本発明の実施例を説明する。

尚、以下「部」とあるのは「重量部」を意味する。

[0029]

(実施例 1)

(ポリビニルブチラル樹脂の製造)イオン交換水 2900g、重合度 1700、鹸化度 99.2 モル%のポリビニルアルコール 198g(ビニルアルコール成分 4.5 モル相当量)を攪拌装置及びセパラルフラスコに供給し、攪拌しながら  $95\text{ deg C}$  に加熱して溶解した。

この溶液の温度を  $30\text{ deg C}$  に冷却し、35%塩酸 196g(1.9 モル)とブチルアルデヒド 135g(1.9 モル)を加え、次に、反応系を  $2\text{ deg C}$  に下げてこの温度を保持し、ポリビニルブチラル樹脂が析出した後、反応系を  $30\text{ deg C}$  に昇温して 5

amine type .

[0025]

interlayer for laminated glass of this invention mixes for example polyvinyl butyral resin , plasticizer and organosilane compound making use of the mixer of Henschel mixer , Banbury mixer or other public knowledge , next, forming in sheet with such as extruder , compression molding machine , calendering roll which installs sheet mold next, making use of Banbury mixer , mixing roller or other kneader kneading, isacquired.

[0026]

When as for thickness of interlayer for laminated glass of this invention , when it becomes thin,penetration resistance of laminated glass which is acquired decreases, becomes thickbecause transparency decreases,  $20\mu\text{m}$ ~ $2\text{mm}$  are desirable.

[0027]

Making use of above-mentioned interlayer for laminated glass , laminated glass is produced, the for example \* it did to wear interlayer for laminated glass which is acquired with float glass ,this \* wore body in vacuum bag inserted with degree of vacuum 20torr 20 min kept, while it made vacuum inside oven with  $90\text{ deg C}$  30 min it kept, from vacuum bag removed, method \* of wearing andbody, inside autoclave with pressure  $12\text{kg/cm}^2$  , temperature  $135\text{deg C}$  hot pressing doing. Method description above \* of wearing and hot press doing thebody. You can list method which passes heated roll .

[0028]

[Working Example (s )]

Next, Working Example of this invention is explained.

Furthermore or less "part" ; certain means "parts by weight ".

[0029]

(Working Example 1 )

While supplying polyvinyl alcohol 198g (vinyl alcohol component 4.5mole equivalent amount ) of (Production of polyvinyl butyral resin ) deionized water 2900g, degree of polymerization 1700, degree of saponification 99.2mole % to stirrer and the separable flask , agitating heating to  $95\text{ deg C}$ , it melted.

It cooled temperature of this solution in  $30\text{ deg C}$ , next, lowering reaction system to  $2\text{ deg C}$  35% hydrochloric acid 196g (1.9 mole ) with including butyl aldehyde 135g (1.9 mole ), it kept the this temperature , after polyvinyl butyral resin precipitated, temperature rise designating reaction

時間保持した。

保持した後、炭酸水素ナトリウム 147g(1.7 モル)を加えて中和し、水洗及び乾燥を経てアセタール化度 65 モル%のポリビニルブチラール樹脂を得た。

【0030】

(合わせガラス用中間膜の製造)上記で得られたポリビニルブチラール樹脂 100 部、トリエチレングリコール-ジ-2-エチルブチレート 40 部、*t*-ブチル-ヒドロキシトルエン 0.16 部および紫外線吸収剤(チバガイギー社製、商品名;チヌビン P)0.16 部をミキシングロールに供給し、さらに、表 1 に示した様に 3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン 0.05 部を添加し、混練して得られた混練物をプレス成形機にて 150 deg C、120kg/cm<sup>2</sup> で 30 分間プレス成形し、厚さ 0.80mm の合わせガラス用中間膜

【0031】

(合わせガラスの製造)上記で得られた合わせガラス用中間膜を 1 辺 10cm で厚さ 3mm のフロートガラスにて挟着し、この挟着体を真空バッグに入れて真空度 20torr で 20 分間保持し、真空にしたままオーブン内で 90 deg C で 30 分間保持した。

真空バッグから取り出した挟着体を、オートクレーブ内で圧力 12kg/cm<sup>2</sup>、温度 135 deg C にて熱圧プレスし、合わせガラスを得た。

【0032】

上記のフロートガラスの内 1 枚をポリエチレンテレフタレートフィルムに換え実施例 1 と同様の方法でピール強度測定用合わせガラスを得た。

【0033】

(実施例 2)

実施例 1

の 3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン 0.05 部を 0.2 部とした以外は実施例 1 と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用合わせガラスを得た。

【0034】

(実施例 3)

実施例 1

system as 30 deg C, 5 hours it kept.

After keeping, it neutralized including sodium hydrogen carbonate 147g (1.7 mole), passed by the water washing and drying and acquired polyvinyl butyral resin of degree of acetal formation 65mole %.

【0030】

polyvinyl butyral resin 100 parts, triethylene glycol -di-2-ethylbutanoate \*jp7 40 section which is acquired at (Production of interlayer for laminated glass) description above, *t*-butyl -hydroxy toluene 0.16 part and ultraviolet absorber (Ciba-Geigy make and tradename; Tinuvin P) to supply 0.16 part to mixing roller, as furthermore, shown in Table 1, 3-glycidoxypopyl-containing T-structured poly dimethylsiloxane dimethyl ethoxy silane 0.05 to add section, knead and with the compression molding machine 30 min compression molding to do kneaded substance which it acquires with 150 deg C, 120kg/cm<sup>2</sup>, the interlayer for laminated glass of thickness 0.80mm

【0031】

With 1 side 10 cm \* it did to wear interlayer for laminated glass which is acquired at (Production of laminated glass) description above with float glass of thickness 3mm, this \* worebody in vacuum bag inserted with degree of vacuum 20torr 20 min kept, while it made vacuum inside oven with 90 deg C 30 min it kept.

It removed from vacuum bag, \* it wore and inside autoclave hot pressing did body, with pressure 12kg/cm<sup>2</sup>, temperature 135deg C, acquired laminated glass.

【0032】

Inside one layer of above-mentioned float glass was changed into the polyethylene terephthalate copolymer rate film and peel strength measurement laminated glass was acquired with method which is similar to Working Example 1.

【0033】

(Working Example 2)

Working Example 1

3-glycidoxypopyl-containing T-structured poly dimethylsiloxane dimethyl ethoxy silane 0.05 other than designating section as 0.2 part, laminated glass and peel strength measurement laminated glass were acquired with as similar to Working Example 1.

【0034】

(Working Example 3)

Working Example 1

の 3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシランを 1,1,3,3-テトラメチルシラザンに変更した以外は実施例 1 と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用合わせガラスを得た。

【0035】

(実施例 4)

実施例 1

の 3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン 0.05 部を 1,1,3,3-テトラメチルシラザン 0.2 部に変更した以外は実施例 1 と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用合わせガラスを得た。

【0036】

(実施例 5)

実施例 1

の 3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシランを 4-アミノブチルジメチルメトキシシランに変更した以外は実施例 1 と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用合わせガラスを得た。

【0037】

(実施例 6)

実施例 1

の 3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン 0.05 部を 4-アミノブチルジメチルメトキシシランに変更した以外は、実施例 1 と同様にガラスおよびピール強度測定用合わせガラスを得た。

【0038】

(比較例 1)

実施例 1

の 3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシランを添加しなかった以外は実施例 1 と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用合わせガラスを得た。

【0039】

(比較例 2)

実施例 1

の 3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン 0.05 部を 3-グリシドキシプロピルメチルトリジエトキシシラン 0.2 部に変更した以外は実施例 1

3 -glycidoxypentyl-containing T-structured poly dimethylsiloxane dimethyl ethoxy silane other than modifying in 1, 1, 3 and 3 -tetramethyl silazane , laminated glass and peel strength measurement laminated glass were acquired with as similar to Working Example 1.

【0035】

(Working Example 4 )

Working Example 1

3 -glycidoxypentyl-containing T-structured poly dimethylsiloxane dimethyl ethoxy silane 0.05 other than modifying section in 1, 1, 3 and 3 -tetramethyl silazane 0.2 part , the laminated glass and peel strength measurement laminated glass were acquired with as similar to Working Example 1.

【0036】

(Working Example 5 )

Working Example 1

3 -glycidoxypentyl-containing T-structured poly dimethylsiloxane dimethyl ethoxy silane other than modifying in 4 -amino butyl dimethyl methoxysilane , laminated glass and peel strength measurement laminated glass were acquired with as similar to Working Example 1.

【0037】

(Working Example 6 )

Working Example 1

3 -glycidoxypentyl-containing T-structured poly dimethylsiloxane dimethyl ethoxy silane 0.05 other than modifying section in 4 -amino butyl dimethyl methoxy silane , glass and peel strength measurement laminated glass were acquired in same way as Working Example 1.

【0038】

(Comparative Example 1 )

Working Example 1

Besides it does not add 3 -glycidoxypentyl-containing T-structured poly dimethylsiloxane dimethyl ethoxy silane laminated glass and peel strength measurement laminated glass were acquired with as similar to Working Example 1.

【0039】

(Comparative Example 2 )

Working Example 1

3 -glycidoxypentyl-containing T-structured poly dimethylsiloxane dimethyl ethoxy silane 0.05 other than modifying section in 3 -glycidoxypentyl-containing

と同様にして混練し合わせガラス用中間膜を得ようとしたが混合物がゲル化し得られなかった。

【0040】

(比較例 3)

実施例 1

の 3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン 0.05 部を 0.005 部に変更した以外は実施例 1 と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用合わせガラスを得た。

【0041】

(比較例 4)

実施例 1

の 3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン 0.05 部を 10 部に変更した以外は実施例 1 と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用合わせガラスを得た。

【0042】

(比較例 5)

実施例 1

の 3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン 0.05 部を 1,1,3,3-テトラメチルシラザン 0.005 部に変更した以外は実施例 1 と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用合わせガラスを得た。

【0043】

(比較例 6)

実施例 1

の 3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン 0.05 部を 1,1,3,3-テトラメチルシラザン 10 部に変更した以外は実施例 1 と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用合わせガラスを得た。

【0044】

(比較例 7)

実施例 1

の 3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン 0.05 部を N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル

T-structured poly dimethylsiloxane methyl tri diethoxy silane 0.2 part , it tried to obtain interlayer for laminated glass kneading in same way as Working Example 1 but blend did gelation and it could not acquire.

【0040】

(Comparative Example 3 )

Working Example 1

3 -glycidoxypentyl-containing T-structured poly dimethylsiloxane dimethyl ethoxy silane 0.05 other than modifying section in 0.005 sections, laminated glass and peel strength measurement laminated glass were acquired with as similar to Working Example 1.

【0041】

(Comparative Example 4 )

Working Example 1

3 -glycidoxypentyl-containing T-structured poly dimethylsiloxane dimethyl ethoxy silane 0.05 other than modifying section in 10 part , laminated glass and peel strength measurement laminated glass were acquired with as similar to Working Example 1.

【0042】

(Comparative Example 5 )

Working Example 1

3 -glycidoxypentyl-containing T-structured poly dimethylsiloxane dimethyl ethoxy silane 0.05 other than 1, 1, 3 and 3 -tetramethyl silazane 0.005 modifying section in this section, laminated glass and peel strength measurement laminated glass were acquired with as similar to the Working Example 1.

【0043】

(Comparative Example 6 )

Working Example 1

3 -glycidoxypentyl-containing T-structured poly dimethylsiloxane dimethyl ethoxy silane 0.05 other than modifying section in 1, 1, 3 and 3 -tetramethyl silazane 10 part , the laminated glass and peel strength measurement laminated glass were acquired with as similar to Working Example 1.

【0044】

(Comparative Example 7 )

Working Example 1

3 -glycidoxypentyl-containing T-structured poly dimethylsiloxane dimethyl ethoxy silane 0.05 other than N- (2

メチルジメトキシシラン 0.2 部とした以外は、実施例 1 と同様にして合わせガラスおよびピール強度測定用合わせガラスを得た。

【0045】

実施例 1

~6、比較例 1~6 で得られた合わせガラスを用いて、耐湿性試験、透明試験及び耐貫通性試験を実施し、ピール強度測定用合わせガラスを用いて、ピール強度試験を実施し結果を表 1 に示した。

【0046】

上記試験方法は、次の通りである。

【0047】

(耐湿性試験)合わせガラスを  $50 \pm 3$  deg C で  $95 \pm 3\%$  の相対湿度に保った恒温恒湿層内で、2 週間静置し、周辺の接着力を評価するために、合わせガラスを  $-18$  deg C で 2 時間以上冷却した後、支持鉄板上 45 度の角度に保持し、重量 0.5 ポンドの鉄製ハンマーで合わせガラスを打ち砕き、ガラス破碎の付着状態を調べた。

ガラス破碎非付着部分がある場合、端部からの非付着部分の距離が最大のものを「接着力ゼロの距離」として測定した。

【0048】

(ピール強度試験)ピール強度試験用合わせガラスを幅 2cm 長さ 10cm にカットし、オリエンテック社製の商品名「テンシロン UCE500」を用いて引っ張りスピード 500mm/分でガラスと合わせガラス用中間膜間の 90 度ピール強度を測定した。

乾燥状態及び耐湿試験後の測定結果を表 1 に示した。

【0049】

(透明度試験)東京電色社製の商品名「積分式濁度計」を用い、全光線透過率とヘイズを測定した。

【0050】

(耐貫通性試験)耐貫通性試験は、JIS-R3212「自動車用安全ガラスの試験方法」に準拠して実施した。

-aminoethyl ) - 3 -aminopropyl methyl dimethoxy silane 0.2 part doing section, the laminated glass and peel strength measurement laminated glass were acquired to similar to Working Example 1.

【0045】

Working Example 1

- moisture resistance test , transparent test and penetration resistance test were executed 6, making use of laminated glass which is acquired with Comparative Example 1~6, peel strength test was executed making use of peel strength measurement laminated glass , and result was shown in Table 1 .

【0046】

Above-mentioned test method seems following way.

【0047】

(moisture resistance test ) laminated glass  $50 \pm 3$  deg C with constant temperature constant humidity intralayer which is maintained at  $95 \pm 3\%$  relative humidity , 2 weeks standing was done with 3 deg C, in order to appraise adhesion strength of periphery , laminated glass - 2 hours or more after cooling with 18 deg C, on the support iron sheet 45 -degree was kept in angle , laminated glass was broken with iron hammer of weight 0.5 pound , deposition state of glass fragmenting was inspected.

When there is a glass fragmenting undeposited portion , distance of undeposited portion from end measured maximum ones "distance of adhesion strength zero " as.

【0048】

laminated glass for (peel strength test) peel strength test was cut off in width 2cm long 10cm , 90 degrees peel strength between glass and interlayer for laminated glass were measured with drawing speed 500mm/min making use of the tradename "Tensilon UCE500 " of Orientech Corporation (DB 69-607-3550 ) supplied .

measurement result after dry state and humidity resistance test was shown in Table 1 .

【0049】

Making use of tradename "integrating turbidity meter " of (clarity test) Tokyo Denshoku Co. make, total light transmittance and the haze were measured.

【0050】

Conforming to JIS -R3212 "test method of automotive safety glass " , it executed (penetration resistance test) penetration resistance test.

すなわち、合わせガラスの縁を支持枠に固定してこれを水平に保持し、重さ 2.26kg の鋼球を 4 m の高さから、合わせガラスの中央に自由落下させた。

6 枚の合わせガラスについて、6 枚とも衝撃後 5 秒以内に鋼球が貫通しない場合は合格、1 枚でも貫通した場合は不合格とした。

さらに、鋼球を落下させる高さを 0.5m 単位で変化させ、同じ高さで繰り返し試験を行った。

合わせガラスの数の 50%に相当する回数において鋼球の貫通が妨げられる高さを求め、この時の鋼球とガラス板面との距離をもって「平均貫通高さ」とした。

従って、平均貫通高さの数値が大であるほど、耐貫通性能が大であることを示している。

なお、この試験は合わせガラスの温度を 23 deg C に保持して実施した。

【0051】

【表 1】

Locking edge of namely, laminated glass in support frame , you kept this in the horizontal , from height of 4 m, free fall designated steel sphere of weight 2.26kg as center of laminated glass .

Concerning 6 laminated glass , when also 6 steel sphere does not penetrate within 5 second after impact , when it penetrates even with passing and the one layer , it made fail .

Furthermore, steel sphere height which falls changing with 0.5 munit ,it did repetitive test with same height .

It sought height where it can obstruct penetration of the steel sphere , in number of times which equals to 50% of quantity of laminated glass "average penetration height " with it did with distance of steel sphere and glass plate surface at time of this .

Therefore, fact that extent and penetration resistance where numerical value of the average penetration height is large are large has been shown.

Furthermore, keeping temperature of laminated glass in 23 deg C, it executed this test.

[0051]

[Table 1 ]

		耐湿性試験	ピール強度試験		透明性試験		耐貫通性試験
		接着力 ゼロの距離 (mm)	(Kg/cm)		全光線 透過率 (%)	ヘイズ	平均貫通高さ (m)
			乾燥 状態	耐湿試 試験後			
実施例	1	0	5.3	5.1	89	0.3	7.1
	2	0	5.2	5.1	90	0.3	7.0
	3	0	5.8	5.3	90	0.4	6.8
	4	0	5.9	5.7	89	0.4	6.6
	5	0	5.4	5.2	89	0.3	6.9
	6	0	5.9	5.6	90	0.4	6.5
比較例	1	40	7.2	0	90	0.3	3.2
	2	—	—	—	—		—
	3	35	6.8	0	90	0.3	2.6
	4	25	4.1	0	66	12.5	3.4
	5	38	6.7	0	89	0.4	2.8
	6	33	3.8	0	54	18.6	3.8
	7	21	5.8	0	72	10.7	6.7

Page 16 Pacerra® InstantMI® Machine Translation (U.S. Pat. Ser. No. 6,496,548; Pat. Pending Ser. No. 10

**JP1995237943A**

**1995-9-12**

**【0052】**

**【発明の効果】**

本発明の合わせガラス用中間膜は、以上の通りの構成であるから、吸湿後も接着性を維持し、優れた耐貫通性能を有する合わせガラス用中間膜であり、かつ、合わせガラスの合わせ加工工程において作業性がよく、車両用、建物用の合わせガラスとして使用できる。

**[0052]**

**[Effects of the Invention ]**

Because interlayer for laminated glass of this invention , above is way configuration , after the absorbed moisture adhesiveness is maintained, with interlayer for laminated glass which possesses the penetration resistance which is superior, at same time, workability is good in the lamination process step of laminated glass , can use as laminated glass for vehicle and building .